

## English language Abstract for Japanese Publication 07-258370

04965770

## PRODUCTION OF POLYUREA FILM

PUB. NO.: 07-258370 [JP 7258370 A]  
PUBLISHED: October 09, 1995 (19951009)  
INVENTOR(s): TAKAHASHI YOSHIKAZU  
UKISHIMA YOSHIYUKI  
IIJIMA MASAYUKI  
APPLICANT(s): ULVAC JAPAN LTD [352286] (A Japanese Company or Corporation),  
JP (Japan)  
SHOWA SHELL SEKIYU KK [365867] (A Japanese Company or  
Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 06-080968 [JP 9480968]  
FILED: March 28, 1994 (19940328)  
INTL CLASS: [6] C08G-018/32; C08G-018/08; G03F-007/028; G03F-007/038  
JAPIO CLASS: 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds);  
29.1 (PRECISION INSTRUMENTS -- Photography & Cinematography);  
41.2 (MATERIALS -- Insulating Materials)  
JAPIO KEYWORD: R003 (ELECTRON BEAM); R044 (CHEMISTRY -- Photosensitive  
Resins)

## ABSTRACT

PURPOSE: To provide a method for producing by vapor deposition polymerization, a polyurea film which does not undergo thermal decomposition even when heated to 230-300 deg.C.

CONSTITUTION: A diamine component and a diisocyanate component are evaporated separately from different evaporation sources and are subjected to vapor deposition polymerization to form a polyurea film on the surface of a substrate plate. The film is then irradiated with UV rays and/or electron beams.

AL

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-258370

(43)公開日 平成7年(1995)10月9日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G	18/32	NDT		
	18/08	NGX		
G 0 3 F	7/028			
	7/038			

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平6-80968	(71)出願人	000231464 日本真空技術株式会社 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地
(22)出願日	平成6年(1994)3月28日	(71)出願人	000186913 昭和シェル石油株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
		(72)発明者	高橋 善和 茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真空技術株式会社筑波超材料研究所内
		(72)発明者	浮島 禎之 茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真空技術株式会社筑波超材料研究所内
		(74)代理人	弁理士 友松 英爾 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリ尿素膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】 230～300℃に加熱されても熱分解をおこすことのない蒸着重合法ポリ尿素薄膜を製造する方法の提供。

【構成】 真空中で (a) ジアミン成分と (b) ジイソシアナート成分とを別々の蒸発源から蒸発させ、これを基板表面上で蒸着重合によりポリ尿素膜を形成し、ついで、このポリ尿素膜に紫外線または電子線を照射することを特徴とするポリ尿素膜の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空中で (a) ジアミン成分と (b) ジイソシアナート成分とを別々の蒸発源から蒸発させ、これを基板表面上で蒸着重合によりポリ尿素膜を形成し、ついで、このポリ尿素膜に紫外線および/または電子線を照射することを特徴とするポリ尿素膜の製造方法。

【請求項2】 真空中で (a) ジアミン成分、(b) ジイソシアナート成分および (c) 増感剤を別々の蒸発源から蒸発させ、これを基板表面上で蒸着重合によりポリ尿素膜を形成し、ついで、このポリ尿素膜に紫外線および/または電子線を照射することを特徴とするポリ尿素膜の製造方法。

【請求項3】 真空中で (a) ジアミン成分と (b) ジイソシアナート成分とを別々の蒸発源から蒸発させ、これを基板表面上で蒸着重合によりポリ尿素膜を形成し、ついで、(c) 増感剤を別の蒸発源から前記ポリ尿素膜上に蒸着させ、必要に応じてこれを繰り返した後、これに紫外線および/または電子線を照射することを特徴とするポリ尿素膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリ尿素膜の新規な製造方法、とくにレジスト用または電気絶縁用ポリ尿素膜の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】 蒸着重合法で得られたポリ尿素は、230～300℃に加熱されると熱分解をおこす。たとえば薄膜状ポリ尿素を230～300℃に加熱すると、薄膜は熱分解して消失するという性質を示す。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、230～300℃に加熱されても熱分解をおこすことのない蒸着重合法ポリ尿素薄膜を製造する方法を提供する点にある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の第一は、真空中で (a) ジアミン成分と (b) ジイソシアナート成分とを別々の蒸発源から蒸発させ、これを基板表面上で蒸着重合によりポリ尿素膜を形成し、ついで、このポリ尿素膜に紫外線および/または電子線を照射することを特徴とするポリ尿素膜の製造方法に関する。本発明の第二は、真空中で (a) ジアミン成分、(b) ジイソシアナート成分および (c) 増感剤を別々の蒸発源から蒸発させ、これを基板表面上で蒸着重合によりポリ尿素膜を形成し、ついで、このポリ尿素膜に紫外線および/または電子線を照射することを特徴とするポリ尿素膜の製造方法に関する。本発明の第三は、真空中で (a) ジアミン成分と (b) ジイソシアナート成分とを別々の蒸発源から蒸発させ、これを基板表面上で蒸着重合によりポリ尿素膜を形成し、ついで、(c) 増感剤を別の蒸発源から

前記ポリ尿素膜上に蒸着させ、必要に応じてこれを繰り返した後、これに紫外線および/または電子線を照射することを特徴とするポリ尿素膜の製造方法に関する。

【0005】 本発明のポリ尿素膜の製造方法は、ポリ尿素膜によるパターン形成、模様形成法として有用である。その具体的方法は、つぎのとおりである。すなわち、真空中でポリ尿素の原料モノマーを蒸発させ、基板表面上で蒸着重合させてポリ尿素膜を形成し、次いで形成されたポリ尿素膜にパターン形成用のフォトマスクを使用して紫外線および/または電子線を照射し、露光した後、該ポリ尿素膜を加熱し、未露光部分の膜を熱分解させて除去してポリ尿素膜にパターンを形成するものである。

【0006】 このパターン形成法は電子回路等のパターン形成法として極めて有用であり、これらの工程を真空中で行うことにより、パターン形成プロセス中での不純物の混入、ダストを防止することができるとともに、従来法のように現像液による処理とその洗浄といった工程がないなど、有利な点が多い。

【0007】 この方法を実施するに当り、別の蒸発源として着色剤を使用すれば、パターン化されたポリ尿素膜の形成と同時にポリ尿素膜を着色することができ、基板上に模様を形成する方法としても利用できる。

【0008】 本発明で用いることのできる (a) ジアミン成分としては、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジメトキシビフェニル、2, 2', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 7-ジアミノフルオレン、4, 4'-ジアミノ-p-ターフェニル、1, 3-ジアミノ-5-シアノベンゼン、等の一種または二種以上を混合して、使用することができる。

【0009】 本発明で用いることのできる (b) ジイソシアナート成分としては、4, 4'-ジイソシアネート酸メチレンジフェニル、3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナート、o-ジアニジンジイソシアナート、メチレンビス(4-イソシアナート-3-メチルベンゼン)、メチレンビス(4-イソシアナート-2-メチルベンゼン)、メチレンビス(o-クロロフェニルイソシアナート)、5-クロロ-2, 4-トルエンジイソシアナート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、2, 4-トルエンジイソシアナート(2, 4-TDI)、2, 6-トルエンジイソシアナート(2, 6-TDI)、3, 5-ジイソシアナート-1, 3-ベンゾトリフルオライド、ビス(4-イソシアナート

3

フェニル) エーテル、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、ノルボルナンジイソシアナートメチル、p-フェニレンジイソシアナート、p-キシレンジイソシアナート、テトラメチルキシレンジイソシアナート、1, 5-ナフタレンジイソシアナート、2, 6-ナフタレンジイソシアナート、トランス-1, 4-シクロヘキシルジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナート1, 3-ビス(イソシアナートメチル)ベンゼン、などの一種または二種以上を混合して、使用することができる。

【0010】好ましいポリ尿素としては、下記のa/bの組合せによるポリ尿素を挙げることができる。4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/o-ジアニシジンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/メチレンビス(4-イソシアナート-2-メチルベンゼン)、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/2, 4-トルエンジイソシアナート(2, 4-TDI)、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/2, 6-トルエンジイソシアナート(2, 6-TDI)、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/ビス(4-イソシアナートフェニル)エーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/p-フェニレンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/1, 5-ナフタレンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/o-ジアニシジンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/メチレンビス(4-イソシアナート-2-メチルベンゼン)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/2, 4-トルエンジイソシアナート(2, 4-TDI)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/2, 6-トルエンジイソシアナート(2, 6-TDI)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/ビス(4-イソシアナートフェニル)エーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/p-フェニレンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/1, 5-ナフタレンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/1, 3-ビス(イソシアナートメチル)ベンゼン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナート4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/o-ジアニシジンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/メチレンビス(4-イソシアナート-2-メチルベン

4

ゼン)、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/2, 4-トルエンジイソシアナート(2, 4-TDI)、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/2, 6-トルエンジイソシアナート(2, 6-TDI)、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/ビス(4-イソシアナートフェニル)エーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/p-フェニレンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/1, 5-ナフタレンジイソシアナート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/o-ジアニシジンジイソシアナート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/メチレンビス(4-イソシアナート-2-メチルベンゼン)、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/2, 4-トルエンジイソシアナート(2, 4-TDI)、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/2, 6-トルエンジイソシアナート(2, 6-TDI)、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/ビス(4-イソシアナートフェニル)エーテル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/p-フェニレンジイソシアナート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/1, 5-ナフタレンジイソシアナート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/o-ジアニシジンジイソシアナート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/メチレンビス(4-イソシアナート-2-メチルベンゼン)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/2, 4-トルエンジイソシアナート(2, 4-TDI)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/2, 6-トルエンジイソシアナート(2, 6-TDI)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/ビス(4-イソシアナートフェニル)エーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/p-フェニレンジイソシアナート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/1, 5-ナフタレンジイソシアナート、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)/3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナート、4, 4'-メチレン-ビ

ス(2-クロロアニリン)/o-ジアニシジンジイソシアナート、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)/メチレンビス(4-イソシアナート-2-メチルベンゼン)、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)/2, 4-トルエンジイソシアナート(2, 4-TDI)、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)/2, 6-トルエンジイソシアナート(2, 6-TDI)、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)/ビス(4-イソシアナートフェニル)エーテル、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)/p-フェニレンジイソシアナート、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)/1, 5-ナフタレンジイソシアナート、1, 3-ジアミノ-5-シアノベンゼン/2, 6-ナフタレンジイソシアナート、

【0011】基板上に形成されたポリ尿素膜は、紫外線および/または電子線を照射するとポリ尿素膜内で架橋反応が起こり、紫外線および/または電子線が照射されたポリ尿素部分は解重合しないポリ尿素となるので、紫外線および/または電子線照射後、加熱処理を施すと未照射部分のポリ尿素を解重合により蒸発し、除去することができる。

【0012】また、このポリ尿素膜製造工程においては、原料モノマーと同時に増感剤を蒸発させて、ポリ尿素薄膜層内に分散させるか、ポリ尿素薄膜を形成した後に、別の蒸発源から増感剤を蒸発させ、前記ポリ尿素膜の表面上に分散付着させることもできる。

【0013】この増感剤は、照射された紫外線および/または電子線を吸収して励起し、フリーラジカルを生じるので、照射された部分のポリ尿素の解重合や光架橋反応が促進されるため高感度化による露光時間の短縮やパターンニングの加工精度が向上する。

【0014】通常、増感剤は、ポリ尿素薄膜に対して0.1~10重量%程度が配合される。

【0015】これら増感剤は、自己開裂型と水素引き抜き型とに分類される。自己開裂型は、紫外線および/または電子線を吸収、励起し、分子内開裂によりラジカルを生成するタイプで、アセトフェノン系、ジケトン系、アシルオキシムエステルなどが挙げられる。水素引き抜き型は、光励起により効率よく原料モノマーや溶媒などから水素を引きぬいてラジカルを発生するもので、芳香族ケトン類などが挙げられる。

【0016】本発明で使用する増感剤としては、つぎのものを例示することができる。

#### 1) 芳香族ケトン類

ベンゾフェノン、キサントン、N, N, N', N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、N, N, N', N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベ

ンゾフェノンなど

#### 2) アセトフェノン類

アセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、p-N, N-ジメチルアミノアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、ベンゾインエーテル、2, 2'-ジエトキシアセトフェノンなど

#### 3) 安息香酸類

p-N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、p-N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルなど

#### 4) ジケトン類

ベンジル、メチルベンゾイルホルメートなど

#### 5) その他

アシルオキシムエステル類やアシルホスフィンオキシド類など

【0017】蒸着重合室内で、前記原料モノマーを蒸発させて基板上で蒸着重合させる際の真空度としては、 $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ )程度に設定する。

【0018】また、前記原料モノマーを蒸着重合させる基板の材質としては、ポリ尿素膜の成膜後、紫外線および/または電子線を照射し、加熱によりパターンを形成させるため、温度350℃以上の耐熱性を有する材質であればよく、例えばガラス、シリコンウエハ、金属板、ポリイミドフィルムなどが挙げられる。

【0019】また、露光室内で基板上のポリ尿素膜に紫外線および/または電子線を照射させる際の真空度としては、 $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ )程度に設定する。

【0020】また、現像室内で紫外線および/または電子線が照射されたポリ尿素膜を加熱する際の温度は、ポリ尿素膜の膜厚並びにポリ尿素膜の種類、基板の材質により設定するが、一般には250~330℃程度とし、また加熱する際の真空度としては、 $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ )程度に設定する。

【0021】本発明の実施例で用いるパターン形成装置は、真空中で感光性合成樹脂の原料モノマーを蒸発させる蒸発源と、原料モノマーの蒸着重合でポリ尿素膜が形成される基板を互いに対向して配置した蒸着重合室と、基板上的ポリ尿素膜に紫外線および/または電子線を照射する紫外線源および/または電子線源と、該ポリ尿素膜にパターンを形成するフォトマスクを配置した露光室と、紫外線および/または電子線の照射露光後のポリ尿素膜に加熱処理を施す加熱装置を配置した現像室とからなる。

【0022】図1は、パターン形成装置の1例を示すもので、ポリ尿素膜を形成する蒸着重合室1、該ポリ尿素膜に紫外線を照射するための露光室2、紫外線を照射されたポリ尿素膜に加熱処理を施す現像室3から構成されており、バルブ4により蒸着重合室1、露光室2、現像

室3の順で互いに連通されている。

【0023】また、蒸着重合室1の上流側にバルブ5を介して外部の真空ポンプその他の真空排気系6に接続された真空室7を配置し、また、現像室3の下流側にバルブ8を介して外部の真空ポンプその他の真空排気系9に接続された真空室10を配置し、真空排気系6、真空排気系9のいずれか一方、または両方の真空排気系の作動により蒸着重合室1内、露光室2内、現像室3内を夫々所定の圧力に設定できるようにした。

【0024】前記蒸着重合室1内に、蒸着重合膜(ポリ尿素膜)を形成させるための基板11を保持する基板ホルダー12を配置すると共に、該蒸着重合室1の下方に前記基板11に対向させてポリ尿素膜の一方の原料モノマー(a)としてジアミン、他方の原料モノマー(b)としてジイソシアナートを夫々蒸発させるためのガラス製の蒸発源13、13を設け、該各蒸発源13をその近傍に設けられた水晶振動の蒸発モニター14と、ヒーター15とによって、前記原料モノマー(a)および(b)の蒸発量を常に一定化させる所定温度にコントロールできるようにした。

【0025】また、基板11と両蒸発源13との間にシャッター16を配置し、また、両蒸発源13間に仕切板17を設けた。

【0026】前記露光室2内の下方に基板ホルダー12に保持された基板11に対向させて紫外線源18を設け、基板11の前方に所定形状のパターンを備えるフォトマスク19を設けて、前記蒸着重合室1内で基板11表面に形成されたポリ尿素膜に紫外線源18より紫外線を照射してパターン状に露光させるようにした。

【0027】前記現像室3内に基板ホルダー12に保持された基板11背面側にハロゲンランプからなる加熱装置20を設けて、前記露光室2内で紫外線に照射されて架橋したポリ尿素膜を所定温度に加熱して非露光部分のポリ尿素膜を解重合させて除去するようにした。

【0028】本発明の実施態様を以下に列記する。

(1) 真空中で(a)ジアミン成分と(b)ジイソシアナート成分とを別々の蒸発源から蒸発させ、これを基板表面上で蒸着重合によりポリ尿素膜を形成し、ついで、このポリ尿素膜に紫外線または電子線を照射することを特徴とするポリ尿素膜の製造方法。

(2) 真空中で(a)ジアミン成分、(b)ジイソシアナート成分および(c)増感剤を別々の蒸発源から蒸発させ、これを基板表面上で蒸着重合によりポリ尿素膜を形成し、ついで、このポリ尿素膜に紫外線または電子線を照射することを特徴とするポリ尿素膜の製造方法。

(3) 真空中で(a)ジアミン成分と(b)ジイソシアナート成分とを別々の蒸発源から蒸発させ、これを基板表面上で蒸着重合によりポリ尿素膜を形成し、ついで、(c)増感剤を別々の蒸発源から前記ポリ尿素膜上に蒸着させ、必要に応じてこれを繰り返した後、これに

紫外線または電子線を照射することを特徴とするポリ尿素膜の製造方法。

(4) 前記ポリ尿素膜がレジスト用ポリ尿素膜である前項(1)、(2)または(3)のポリ尿素膜の製造方法。

(5) (a)のジアミン成分と(b)のジイソシアナート成分の組合せが4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/オ-ジアニシジンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/メチレンビス(4-イソシアナート-2-メチルベンゼン)、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/2, 4-トルエンジイソシアナート(2, 4-TDI)、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/2, 6-トルエンジイソシアナート(2, 6-TDI)、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/ビス(4-イソシアナートフェニル)エーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/p-フェニレンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/1, 5-ナフタレンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナート4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/オ-ジアニシジンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/メチレンビス(4-イソシアナート-2-メチルベンゼン)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/2, 4-トルエンジイソシアナート(2, 4-TDI)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/2, 6-トルエンジイソシアナート(2, 6-TDI)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/ビス(4-イソシアナートフェニル)エーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/p-フェニレンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/1, 5-ナフタレンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/1, 3-ビス(イソシアナートメチル)ベンゼン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナート、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/オ-ジアニシジンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/メチレンビス(4-イソシアナート-2-メチルベンゼン)、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/2, 4-トルエンジイソシアナート(2, 4-TDI)、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフ

エニルメタン/2, 6-トルエンジイソシアナート (2, 6-TDI)、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/ビス (4-イソシアナートフェニル) エーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/p-フェニレンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/1, 5-ナフタレンジイソシアナート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/o-ジアニジンジイソシアナート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/メチレンビス (4-イソシアナート-2-メチルベンゼン)、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI)、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/2, 4-トルエンジイソシアナート (2, 4-TDI)、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/2, 6-トルエンジイソシアナート (2, 6-TDI)、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/ビス (4-イソシアナートフェニル) エーテル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/p-フェニレンジイソシアナート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/1, 5-ナフタレンジイソシアナート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/o-ジアニジンジイソシアナート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/メチレンビス (4-イソシアナート-2-メチルベンゼン)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/2, 4-トルエンジイソシアナート (2, 4-TDI)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/2, 6-トルエンジイソシアナート (2, 6-TDI)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/ビス (4-イソシアナートフェニル) エーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/p-フェニレンジイソシアナート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/1, 5-ナフタレンジイソシアナート、4, 4'-メチレン-ビス (2-クロロアニリン) /3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナート、4, 4'-メチレン-ビス (2-クロロアニリン) /o-ジアニジンジイソシアナート、4, 4'-メチレン-ビス (2-クロロアニリン) /メチレンビス (4-イソシアナート-2-メチルベンゼン)、4, 4'-メチレン-ビス (2-クロロアニリン) /4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI)、4, 4'-メチレン-ビス (2-クロロアニリン) /2, 4-トルエンジイソシアナート (2, 4-TDI)、4, 4'-メチレン-ビス (2-クロロアニリン) /2, 6-トルエンジイソシアナート (2, 6-TDI)、4, 4'-メチレン-ビス (2-クロロアニリン) /ビス (4-イソシアナートフェニル) エーテル、4, 4'-メチレン-ビス (2-クロロアニリン) /p-フェニレンジイソシアナート、4, 4'-メチレン-ビス (2-クロロアニリン) /1, 5-ナフタレンジイソシアナート、1, 3-ジアミノ-5-シアノベンゼン/2, 6-ナフタレンジイソシアナート、である前項 (1)、(2)、(3) または (4) のポリ尿素膜の製造方法。

【0029】  
【実施例】  
実施例1  
まず、各バルブ4、5、8を閉じた状態で蒸着重合室1内で基板ホルダー12に縦75mm、横26mm、厚さ1mmのガラス製の基板11を保持すると共に、蒸着重合室1内の蒸発源13、13の一方に原料モノマー(a)として4, 4'-ジアミノジフェニルメタン(以下、原料モノマーa<sub>1</sub>という)と、他方に原料モノマー(b)として4, 4'-ジイソシアナ酸メチレンジフェニル(以下、原料モノマーb<sub>1</sub>という)を夫々充填し、シャッター16を閉じた状態で各バルブ4、5、8を開き、蒸着重合室1、露光室2および現像室3内の全圧力を真空室7の真空排気系6および真空室10の真空排気系9を介して $1.3 \times 10^{-3}$  Pa ( $1 \times 10^{-5}$  Torr)に設定した後、各バルブ4、5、8を閉じた。

【0030】

つぎに、蒸発モニター14、14で蒸発源13、13から各原料モノマーa<sub>1</sub>、b<sub>1</sub>の蒸発量を測定しながら、ヒーター15、15によって原料モノマーa<sub>1</sub>を温度 $110 \pm 1.0^\circ\text{C}$ に、また原料モノマーb<sub>1</sub>を温度 $70 \pm 0.2^\circ\text{C}$ に夫々加熱した。

【0031】

ついで、原料モノマーa<sub>1</sub>、b<sub>1</sub>が所定温度に達して所要の蒸発量が得られた後、シャッター16を開き、蒸着重合室1内の基板ホルダー12に保持された基板11表面に該原料モノマーa<sub>1</sub>、b<sub>1</sub>を200Å/分の析出速度で膜厚2500Åに蒸着し、堆積させた後、シャッター16を閉じ、基板11表面でポリ尿素の重合反応を起こさせてポリ尿素膜を形成した。

【0032】

なお、原料モノマーa<sub>1</sub>、b<sub>1</sub>は、化学量論的にポリ尿素膜が形成されるように蒸発量の調整によって1:1のモル比で蒸発するようにした。また、原料モノマーa<sub>1</sub>、b<sub>1</sub>の蒸発時における蒸着重合室1内の圧力は、 $6.5 \times 10^{-3}$  Pa ( $5 \times 10^{-5}$  Torr)とした。

【0033】

つぎに、蒸着重合室1と露光室2との間のバルブ4のみを開き、蒸着重合室1内でポリ尿素膜が形成された基板11を予め圧力が $1.3 \times 10^{-3}$  Pa (1

$\times 10^{-5}$  Torr) に設定された露光室2内に搬送した後、該バルブ4を閉じると共に、ステンレス製からなる幅5mm、長さ5mmの方形状のパターン10本が穿設されたフォトマスク19上に基板11表面のポリ尿素膜側を固定した。続いて、フォトマスク19を通して紫外線源18から中心波長254nm、10Wの紫外線をポリ尿素膜に5分間照射した。

【0034】つぎに、露光室2と現像室3との間のバルブ4のみを開き、露光室2内でポリ尿素膜に紫外線を照射された基板11を予め圧力が $1.3 \times 10^{-3}$  Pa ( $1 \times 10^{-5}$  Torr) に設定された現像室3内に搬送した後、該バルブ4を閉じると共に、基板11をヒーター20下の所定位置に固定した。続いて、ヒーター20により基板11を温度300℃で5分間加熱処理による現像を施した。

【0035】つぎに、現像室3と真空室10との間のバルブ8のみを開き、現像室3内でポリ尿素膜に現像処理が施された基板11を予め圧力が $1.3 \times 10^{-3}$  Pa ( $1 \times 10^{-5}$  Torr) に設定された真空室10内に搬送した後、該バルブ8を閉じ、真空室10内を大気圧にした後、基板11を真空室10内より取り出した。

【0036】真空室10内より取り出した基板11表面のポリ尿素膜を調べたところ、紫外線が照射された照射部分のポリ尿素膜はそのまま基板表面に膜厚1800Åで残り、紫外線が未照射部分のポリ尿素膜は解重合して基板表面には残っておらず、フォトマスクのパターン形状と同形のパターンが形成されていることが分かった。

#### 【0037】実施例2

一方の原料モノマー(a)として、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(以下、原料モノマー $a_2$ という)を用い、その加熱温度を $135 \pm 2^\circ\text{C}$ とし、他方の原料モノマー(b)として4, 4'-ジイソシアナ酸メチレンジフェニル(以下、原料モノマー $b_2$ という)を用い、その加熱温度を $70 \pm 0.2^\circ\text{C}$ とした以外は、前記実施例1と同様の方法で基板11表面にポリ尿素膜を形成した。

【0038】そして、前記実施例1と同様の方法で基板11表面に形成されたポリ尿素膜に紫外線を照射し、加熱装置で現像した後、ポリ尿素膜を調べたところ、前記実施例1と同様に紫外線が未照射の未照射部分のポリ尿素膜は解重合により除去されて基板表面には残っておらず、フォトマスクのパターン形状と同形のパターンが形成されていることが分かった。

#### 【0039】実施例3

一方の原料モノマー(a)として、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン(以下、原料モノマー $a_3$ という)を用い、その加熱温度を $100 \pm 0.2^\circ\text{C}$ とし、他方の原料モノマー(b)として3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナート(以下、原料モノマー $b_3$ という)を用い、その加熱温度を $135 \pm 1^\circ\text{C}$ とした

以外は、前記実施例1と同様の方法で基板11表面にポリ尿素膜を形成した。

【0040】そして、前記実施例1と同様の方法で基板11表面に形成されたポリ尿素膜に紫外線を照射し、加熱装置で現像した後、ポリ尿素膜を調べたところ、前記実施例1と同様に紫外線が未照射の未照射部分のポリ尿素膜は解重合により除去されて基板表面には残っておらず、フォトマスクのパターン形状と同形のパターンが形成されていることが分かった。

【0041】ポリ尿素膜への現像、即ち、加熱装置による基板への加熱温度を $290^\circ\text{C}$ とし、加熱時間を10分間とした以外は、前記実施例1と同様の方法で基板表面にポリ尿素膜の形成、並びにポリ尿素膜への紫外線照射を行った。

【0042】そして、現像後ポリ尿素膜を調べたところ、前記実施例1と同様に紫外線が未照射の未照射部分のポリ尿素膜は解重合により除去されて基板表面には残っておらず、フォトマスクのパターン形状と同形のパターンが形成されていることが分かった。

#### 【0043】実施例5

ポリ尿素膜への現像、即ち、加熱装置による基板への加熱温度を $310^\circ\text{C}$ とした以外は、前記実施例1と同様の方法で基板表面にポリ尿素膜の形成、並びにポリ尿素膜への紫外線照射を行った。

【0044】そして、現像後ポリ尿素膜を調べたところ、前記実施例1と同様に紫外線が未照射の未照射部分のポリ尿素膜は解重合により除去されて基板表面には残っておらず、フォトマスクのパターン形状と同形のパターンが形成されていることが分かった。

#### 【0045】実施例6

実施例1の $a_1$ のかわりに、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニルを使用する以外は、実施例1と同一の蒸着重合、紫外線照射、現像を行った。その結果、紫外線が照射された照射部分のポリ尿素膜はそのまま基板表面に残り、紫外線が未照射部分のポリ尿素膜は解重合して基板表面には残っておらず、フォトマスクのパターン形状と同形のパターンが形成されていることが分かった。

#### 【0046】実施例7

一方の原料モノマー(a)として、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノフェニルを用い、その加熱温度を $110 \pm 1^\circ\text{C}$ とし、他方の原料モノマー(b)として3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナートを用い、その加熱温度を $135 \pm 1^\circ\text{C}$ とした以外は、前記実施例1と同様の方法で基板11表面にポリ尿素膜を形成した。

【0047】そして、前記実施例1と同様の方法で基板11表面に形成されたポリ尿素膜に紫外線を照射し、加熱装置で現像した後、ポリ尿素膜を調べたところ、前記実施例1と同様に紫外線が未照射の未照射部分のポリ尿



素膜は解重合により除去されて基板表面には残っておらず、フォトマスクのパターン形状と同形のパターンが形成されていることが分かった。

#### 【0048】実施例8

一方の原料モノマー (a) として、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを用い、その加熱温度を  $135 \pm 1^\circ\text{C}$  とし、他方の原料モノマー (b) として1, 3-ビス (イソシアナートメチル) ベンゼンを用い、その加熱温度を  $42 \pm 0.2^\circ\text{C}$  とし、さらに基板11の温度を  $10^\circ\text{C}$  に保持して、原料モノマー (a)、(b) の蒸発時の蒸着重合室1内の圧力を  $1.8 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 、速度  $17 \text{ Å/分}$  とした以外は、前記実施例1と同様の方法で基板11表面にポリ尿素膜を形成した。そして、前記実施例1と同様の方法で基板11表面に形成されたポリ尿素膜に紫外線を照射し、加熱装置で現像した後、ポリ尿素膜を調べたところ、前記実施例1と同様に紫外線が未照射の未照射部分のポリ尿素膜は解重合により除去されて基板表面には残っておらず、フォトマスクのパターン形状と同形のパターンが形成されていることが分かった。

#### 【0049】実施例9

一方の原料モノマー (a) として、1, 3-ジアミノ-5-シアノベンゼンを用い、その加熱温度を  $104 \pm 1^\circ\text{C}$  とし、他方の原料モノマー (b) として2, 6-ナフタレンジイソシアナートを用いて、その蒸発温度を  $75 \pm 0.2^\circ\text{C}$  とし、さらに基板11の温度を  $5^\circ\text{C}$  に保持して、原料モノマー (a)、(b) の蒸発時における蒸着重合室1内の圧力を  $4.0 \times 10^{-5} \text{ Torr}$  とした以外は前記実施例1と同様の方法で基板11表面にポリ尿素膜を形成した。そして、前記実施例1と同様の方法で基板11表面に形成されたポリ尿素膜に紫外線を照射し、加熱装置で現像した後、ポリ尿素膜を調べたところ、前記実施例1と同様に紫外線が未照射の未照射部分のポリ尿素膜は解重合により除去されて基板表面には残っておらず、フォトマスクのパターン形状と同形のパターンが形成されていることが分かった。

【0050】前記各実施例では、基板ホルダー12への基板11の保持を蒸着重合室1内で行ったが、真空室7内で行なってもよい。

【0051】前記図1装置では、蒸着重合室1内、露光室2内、現像室3内の排気を真空室7の真空排気系6、真空室10の真空排気系9のいずれか一方、または両方

で行うようにしたが、蒸着重合室1、露光室2、現像室3に夫々真空ポンプその他の真空排気系を設置して、各室毎に排気するようにしてもよい。

【0052】本発明は、真空中で基板表面へのポリ尿素膜の成形工程、ポリ尿素膜への紫外線照射による露光工程、紫外線照射後の未照射部分のポリ尿素の解重合による現像工程を連続して行うことができるので、電極蒸着プロセス、絶縁膜形成プロセスなどの他の真空プロセスと連結して真空中で一貫して基板表面の合成樹脂膜へのパターンを形成することができる。

#### 【0053】

【効果】本発明により、 $230 \sim 300^\circ\text{C}$  に加熱されても熱分解をおこすことのない蒸着重合法ポリ尿素膜を得ることができた。そして、本発明の方法と、蒸着重合法ポリ尿素膜の特性とを組み合わせれば、有利なパターン形成方法となる。

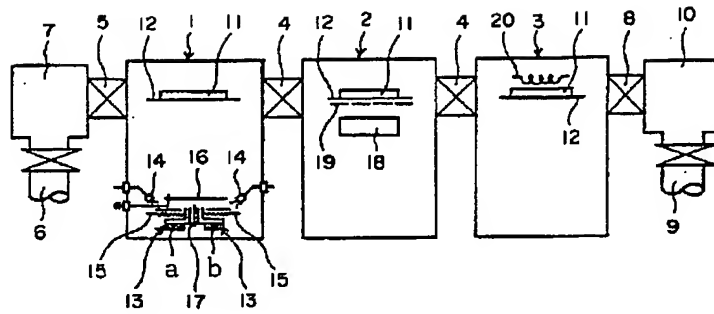
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のパターン形成装置の1実施例の説明線図である。

#### 20 【符号の説明】

- 1 蒸着重合室
- 2 露光室
- 3 現像室
- 4 バルブ
- 5 バルブ
- 6 真空排気系
- 7 真空室
- 8 バルブ
- 9 真空排気系
- 10 真空室
- 11 基板
- 12 基板ホルダー
- 13 蒸発源
- 14 蒸発モニター
- 15 ヒーター
- 16 シャッター
- 17 仕切板
- 18 紫外線源
- 19 フォトマスク
- 20 加熱装置
- a 原料モノマー
- b 原料モノマー

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 飯島 正行

茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真  
空技術株式会社筑波超材料研究所内